

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>

B01J 23/34

B01D 53/94

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807886.6

[43] 公开日 2002 年 6 月 19 日

[11] 公开号 CN 1354686A

[22] 申请日 2000.4.10 [21] 申请号 00807886.6

[30] 优先权

[32] 1999.4.12 [33] FR [31] 99/04524

[86] 国际申请 PCT/FR00/00909 2000.4.10

[87] 国际公布 WO00/61289 法 2000.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.21

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 T·伯彻姆 C·海杜因

T·塞古隆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 用作 NO<sub>x</sub> 陷阱的以锰和碱金属或碱土金属为基础的组合物及其在废气处理中的应用

[57] 摘要

本发明涉及用作 NO<sub>x</sub> 陷阱的基于锰和碱金属或碱土金属的组合物及其处理废气的应用。所述的组合物含有载体和活性相;其特征在于,活性相基于锰和至少另一种选自碱金属或碱土金属的元素 A, 锰和元素 A 被化学键联。所述的组合物可作为 NO<sub>x</sub> 陷阱用于处理气体以降低氮氧化物排放的方法,所述的气体由内燃发动机产生,特别是柴油发动机或稀混合气发动机。

ISSN 1008-4274

## 权利要求书

1. 用作  $\text{NO}_x$  陷阱的组合物，它们含有载体和活性相，其特征在于，活性相基于锰和至少一种选自碱金属和碱土金属的其他元素 A，锰和元素 A 被化学键联；以下情况被排除：首先，A 为钾的组合物，其中载体为氧化铈以及其中两种元素锰和钾由原子比  $[\text{K}]/([\text{K}]+[\text{CeO}_2])=0.16$  和  $[\text{Mn}]/([\text{Mn}]+[\text{CeO}_2])=0.16$  的高锰酸钾提供，其次，A 为钾的组合物，其中载体基于氧化铈、氧化锆和氧化镧，其氧化物重量比为 72/24/2，以及其中载体还具有 2.8 毫升氧/克的贮氧容量。
2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，元素 A 为钾、钠或钡。
3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物，其特征在于，载体基于选自氧化铝、氧化铈、氧化锆的氧化物或氧化铈和氧化锆的混合物。
4. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于，载体基于氧化铈，还含有氧化硅。
5. 一种制备上述权利要求中任一项的组合物的方法，其特征在于，载体与锰和至少一种其他元素 A 接触或与锰和至少一种其他元素 A 的前体接触，然后将它们在足以使锰和元素 A 之间形成化学键的温度下焙烧。
6. 一种降低氮氧化物排放的气体处理方法，其特征在于，使用权利要求 1—4 中任一项的组合物。
7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，处理内燃发动机排放的废气。
8. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，要处理的气体含有相对于化学计量值过量的氧。
9. 根据权利要求 7 或 8 的方法，其特征在于，气体中的氧含量为至 2% (体积)。
10. 一种处理内燃发动机排放的废气的系统，其特征在于，它含有权利要求 1—4 中任一项的组合物。
11. 权利要求 1—4 中任一项的组合物用于制造处理内燃发动机排放的废气的系统的应用。

## 说 明 书

### 用作 $\text{NO}_x$ 陷阱的以锰和碱金属或碱土金属为基础的组合物及其在废气处理中的应用

本发明涉及用作  $\text{NO}_x$  陷阱的以锰和碱金属或稀土金属为基础的组合物及其在废气处理中的应用。可以使用三元催化净化剂来降低特别是从汽车发动机废气排放的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )，三元催化净化剂化学计量地利用混合气中的还原气体。任何过量的氧都会使催化剂的性能显著变坏。

但是，某些发动机例如柴油发动机或稀混合气汽油发动机可有效地利用烯料，但总是排放含有大量过量氧气的废气，例如至少 5% 氧气。因此，在这种情况下，标准的三元催化净化剂对于降低  $\text{NO}_x$  的排放是无效的。此外，由于不断严格的汽车后燃烧法规现在已扩大到这样的发动机，所以已提出对  $\text{NO}_x$  排放的限制。

为了解决这一问题，已提出各种称为  $\text{NO}_x$  陷阱 (trap) 的系统，它们可将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ ，然后再吸收生成的  $\text{NO}_2$ 。在某些条件下， $\text{NO}_2$  被浸出，然后可通过废气中所含的还原物质还原成  $\text{N}_2$ 。但是，这些  $\text{NO}_x$  陷阱有许多缺点。例如，它们的最佳操作范围在相对低的温度区，通常在 200—270 °C，而在较高的温度下它们有限低的效率或没有效率。因此，提供在比现有系统的温度更高的温度下起作用的系统是重要的。此外，在水热介质或在高温氧化介质中它们可能有低的热稳定性。因此，这一稳定性的改进将构成一个优点。此外，它们通常以贵金属为基础。这些金属是昂贵的，而且其可供性可能也是一问题。可提供含有非贵金属的催化剂来降低成本也是人们有兴趣的。

因此，本发明的目的是提供一种可在高温下用作  $\text{NO}_x$  陷阱的组合物，以及任选它们使用非贵金属。本发明还旨在提供一种有良好热稳定性的  $\text{NO}_x$  陷阱。

为此，本发明可用作  $\text{NO}_x$  陷阱的组合物由载体和活性相组成，其特征在于，活性相基于锰和至少一种选自碱金属或碱土金属的其他元素 A，锰

和元素 A 被化学键联；以下情况被排除：首先，A 为钾的组合物，其中载体为氧化铈以及锰和钾两种元素由高锰酸钾提供，其原子比  $[K]/([K]+[CeO_2])=0.16$  和  $[Mn]/([Mn]+[CeO_2])=0.16$ ；其次，A 为钾的组合物，其中载体基于氧化铈、氧化锆和氧化镧，其氧化物重量比为 72/24/2，以及载体还有 2.8 毫升氧/克的贮氧容量。

本发明的其他特征、详细内容以及优点从以下的描述以及为了说明所给出的非限制性实施例将变得更加清楚。

在这一描述中使用的术语“稀土金属”指钇以及周期表原子序数 57—71 的元素。

在这一描述中提及的贮氧容量用这样一试验来测定，该试验评价载体或产物连续氧化引入的一氧化碳量以及为再氧化产物而消耗引入的氧的量。所用的方法称为一种替代方法。

载气为纯氮气，流速为 10 升/小时。用含有 16 毫升气体的回路进行引入。CO 用含有 5%CO 稀释在氮气中的混合气引入，而  $O_2$  用含有 2.5% $O_2$  稀释在氮气中的混合气引入，用热导率鉴定器气相色谱仪分析气体。

消耗的氧量能得出要测定的贮氧容量。贮氧容量的特征数值表示为毫升氧（在正常温度和压力条件下）/克引入的产物，在 400℃ 下测量。在这一描述中给出的贮氧容量用在 900℃ 下在空气中在马弗炉中预处理 6 小时的产物得出。

本发明的组合物由载体和活性相组成。术语“载体”应考虑其命名的广义，在其组合物中为主要元素和/或没有催化活性或陷阱活性或有不同于活性相的催化活性或陷阱活性；以及其他元素沉积在它上面。为了简单起见，描述的其余部分将讨论载体和活性相或负载相，但是应当理解，本发明的范围也包括所述作为形成活性相或负载相部分的元素存在载体中的情况，例如在载体制备过程中引入的。

在本发明的一个特点中，活性相基于锰和至少一种选自碱金属和碱土金属的其它元素 A。碱金属元素更具体的例子是钠和钾。钡可作为碱土金属元素。因为组合物可含有一种或多种元素 A，所以在这一描述的其余部分中任何提及元素 A 的地方都应认为包括几种元素 A 存在的情况。

此外,在本发明的组合物中,元素锰和 A 以化学键联的形式存在。这就意味着锰和元素 A 之间由于反应的结果存在化学键,这两种元素不是以简单混合物的形式简单地放置在一起。例如,元素锰和 A 可以化合物或混合氧化物型相的形式存在。这种化合物或相可具体用化学式  $A_xMn_yO_{z+\delta}$  (1) 表示,式中  $0.5 \leq y/x \leq 6$ ,而  $\delta$  的数值与元素 A 的性质和锰的氧化态有关。可以提到的化学式 (1) 的相或化合物的例子是水合软锰矿、碱硬锰矿、杂硬锰矿或硬锰矿、钠水锰矿、钡镁锰矿、buserite 或磷锰钾矿型化合物。化合物可任选是水合的。化合物也可有层状  $CdI_2$  型结构。在这里为了说明给出化学式 (1),而本发明的范围还包括有不同化学式的化合物,当然条件是锰和元素 A 是化学键联的。X 射线分析或电子显微镜分析可证明这样的化合物存在。

锰的氧化态可在 2—7 范围内,更具体在 3—7 范围内。

至于钾,这一元素和锰可以  $K_2Mn_4O_8$  型化合物的形式存在。至于钡,它可为  $BaMnO_3$  型化合物。

本发明涉及这样的情况,其中活性相基本上由锰和至少一种选自碱金属和碱土金属的其他元素 A 组成,锰和元素 A 是化学键联的。所谓“基本上由……组成”指本发明的组合物在没有不同于锰和元素 A 的任何元素的活性相的条件下也可有  $NO_x$  陷阱活性,例如贵金属或其他用于催化作用的金属类型的元素。

本发明的化合物还含有载体。载体可为任何一种可用于催化作用的多孔载体。优选的是,这种载体对于元素锰和 A 是足够化学惰性的,以避免元素中的一种或多种与载体有明显反应,这一反应可能有损于锰和元素 A 之间形成化学键。但是,万一载体和这些元素之间发生反应,可使用大量的锰和元素 A,以便在这些元素之间得到所需的化学键。

载体可基于氧化铝。具有足以用于催化应用的比表面的任何类型的氧化铝都可以使用。可以提到由至少一种氢氧化铝例如拜三水铝石、水铝矿或三水铝矿、诺三水铝石和/或至少一种铝氢氧化物例如薄水铝石、拟薄水铝石和硬水铝矿迅速脱水形成的氧化铝。

还可使用稳定的氧化铝。作为稳定元素,可提到稀土金属、钡、硅、

钛和锆。作为稀土金属，最值得提到的是铈、镧或镧-铈混合物。

稳定的氧化铝传统上通过用上述稳定元素的盐例如硝酸盐溶液浸渍氧化铝或通过氧化铝前体和这些元素的盐前体共干燥然后焙烧来制备。

载体也可基于选自氧化铈和氧化锆的氧化物或其混合物。

可提到的氧化铈和氧化锆的具体混合物是在欧州专利申请 EP-A-0605274 和 EP-A-0735984 中公开的那些，因此上述专利的公开内容并入本发明。更具体地说，使用这样的基于氧化铈和氧化锆的载体是可能的，其中这些氧化物的铈/锆原子比至少为 1。对于这些载体来说，使用固溶体形式的载体也是可能的。在这种情况下，载体的 X 射线衍射谱表明在载体中单一均态相存在。对于最富含铈的载体来说，这一相对应于立方结晶氧化铈  $\text{CeO}_2$  相，其晶格参数多少与纯氧化铈有偏离，这是由于锆加到氧化铈的结晶网络中的结果，从而生成真正的固溶体。

还可提到基于氧化铈和氧化锆这两种氧化物的混合物以及基于氧化钪或不同于铈的稀土金属的混合物，特别是在国际专利申请 W097/43214 中公开的那些，因此其公开内容并入本发明。具体地说，该申请公开了基于氧化铈、氧化锆和氧化钪的组合物，或者除了氧化铈和氧化锆外还基于至少一种选自氧化钪和稀土金属氧化物的其他氧化物（除了铈）的组合物，其铈/锆原子比至少为 1。在  $900^\circ\text{C}$  下焙烧 6 小时以后，这些组合物的比表面为至少  $35 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而  $400^\circ\text{C}$  下的贮氧容量为至少 1.5 毫升氧/克。

在本发明一具体实施方案中，这种载体基于氧化铈，它还含有氧化硅。这类载体在专利申请 EP-A-0207857 和 EP-A-0547924 中公开，因此其公开内容并入本发明。

锰、碱金属和碱土金属的总含量可在一宽范围内。最小含量为低于这一含量不再观测到  $\text{NO}_x$  吸收活性的含量。这一含量可在 2—50% 之间、更具体地说在 5—30% 之间，这一含量以相对于载体的氧化物和活性相中涉及的元素的摩尔数总和的%（原子）表示。各个锰、碱金属和碱土金属含量可在一宽范围内；具体地说锰含量可等于或接近碱金属或碱土金属的含量。

根据本发明一有兴趣的实施方案，碱金属为钾，其含量（如上述计算的）可为 10—50%，更具体地说为 30—50%。

本发明的组合物可用这样一方法制备，其中载体与锰和至少一种元素 A 接触或与锰和至少一种元素 A 的前体接触，以及它们在足以使锰和元素 A 之间形成化学键的温度下焙烧。

可用来进行上述接触的一个方法是浸渍。因此，首先制成负载相元素的盐或化合物的溶液或浆液。盐可选自无机酸盐，例如硝酸盐、硫酸盐或氯化物。也可使用有机酸盐，特别是饱和脂肪酸的盐或羟基羧酸的盐。可提及的例子是甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、草酸盐和柠檬酸盐。然后用该溶液或浆液浸渍载体。更具体地说，使用干浸渍法。干浸渍法包括将等于要浸渍固体的孔体积的元素水溶液加到要浸渍的产物中。分两步将活性相元素沉积可能是有利的。例如，有利的是，在第一步中沉积锰，然后在第二步中沉积元素 A。浸渍以后，任选将载体干燥然后焙烧。应当指出的是，使用在浸渍以前未经焙烧的载体是可能的。活性相也可通过将活性相元素的盐或化合物和载体的悬浮液喷雾干燥的方法进行沉积。

正如上面指出的，本发明的范围不包括这样的组合物，其中载体为氧化锆，元素 A 为钾，锰和钾有所示的比例，以及其中用于刚刚讨论过的制备方法的钾和锰的前体是高锰酸钾。

正如上面指出的，焙烧在足以在锰和元素 A 之间形成化学键的温度下进行。这一温度与元素 A 的性质有关；但是当在空气中焙烧时，这一温度通常为至少 600℃、更具体至少 700℃，特别是 800—850℃。当锰和元素 A 之间的化学键已经形成，更高的温度通常是没有必要的，而且更高的温度可能使载体的比表面下降，从而可能使组合物的催化性能下降。焙烧时间主要取决于温度，因此设定到足以在元素之间形成化学键的时间。

正如上述，本发明的组合物为粉末形式，但它们也可任选形成各种尺寸的颗粒物、小球、圆柱形物或蜂窝状物。

本发明还涉及一种用本发明的组合物处理气体以减少氮氧化物排放

的方法。在本发明中可处理的气体例如是来自燃气透平、发电站锅炉或内燃发动机的气体。在后一情况下，它们可为柴油发动机或稀混合气发动机。

本发明的组合物当与高氧含量的气体接触时作为  $\text{NO}_x$  陷阱。术语“高氧含量的气体”指相对于燃料化学计量燃烧所需的数量有过量氧的气体，更准确地说，相对于化学计量值  $\lambda=1$  有过量氧的气体，也就是  $\lambda$  的数值大于 1 的气体。数值  $\lambda$  以已知的方式与空气/燃料比相关联，特别是对于内燃发动机来说。这样的气体可为来自稀混合气发动机的气体（例如以体积表示的氧含量为至少 2%）以及高氧含量的气体，例如来自柴油发动机的气体，也就是至少 5% 或高于 5%，更具体地说至少 10%，这一数量可能在 5—20% 范围内。

本发明还可用于可能还含有例如 10% 左右数量水的上述类型气体。

本发明还涉及一种处理气体以降低氮氧化物排放的系统，所述的气体可为上述类型的气体，更具体地说是那些相对于化学计量值有过量氧的气体。该系统的特征在于，它含有上述组合物。例如，它可含有在整体金属或陶瓷基材上有基于这些组合物的有催化性质的基面涂层。

最后，本发明还涉及组合物在生产这样的系统中的应用。

现在给出一些实施例。在这些实施例中，评价  $\text{NO}_x$  陷阱的试验进行如下：将 0.15 克颗粒状  $\text{NO}_x$  陷阱装入石英反应器。所用的粉末被压实，然后破碎和筛分，分出粒度为 0.125—0.250 毫米的颗粒。

在反应器入口处反应混合物有以下组成（以体积计）：

- $\text{NO}$ : 300 vpm
- $\text{O}_2$ : 10%
- $\text{CO}_2$ : 10%
- $\text{H}_2\text{O}$ : 10%
- $\text{N}_2$ :

总的流速为 30 标升/时。

HSV 为 150000 时<sup>-1</sup> 左右。

$\text{NO}$  和  $\text{NO}_x$  的信号 ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) 与反应器中的温度一起被连续记录。



NO 和 NO<sub>x</sub> 信号用化学发光原理由 NO<sub>x</sub>ECOPHYSICS 分析仪产生。

通过测量一直到陷阱相饱和为止吸收的 NO<sub>x</sub> 数量（表示为毫克 NO/克陷阱或活性相）来评价 NO<sub>x</sub> 陷阱。实验在 250—500℃ 的不同温度下重复。因此，有可能确定 NO<sub>x</sub> 陷阱起作用的最佳温度区。

### 实施例 1—12

#### 原料

使用硝酸锰  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99.5% 硝酸钾  $\text{KNO}_3$ ; 99.5% 硝酸钡  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; 和 99.5% 硝酸钠  $\text{NaNO}_3$ 。

使用的载体为 Rhodia 提供的 HSA5<sup>®</sup> 氧化铈、Rhodia 提供的 HSA1<sup>®</sup>、含有氧化铈的氧化锆 ( $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$  重量比为 80/20) 和 Rhodia 提供的含有氧化硅的 HSA514<sup>®</sup> 氧化铈 (99.15% $\text{CeO}_2$ 、0.85% $\text{SiO}_2$ )；所有的载体都在 500℃ 下焙烧 2 小时。

#### 组合物的制备

活性相以锰为基础，还有另外的元素 A，为 K、Ba 或 Na。制备步骤如下：

##### 第一步：第一种负载的元素的沉积

第一步包括将相对于元素的摩尔数和载体中氧化物的摩尔数的 10%（原子）的元素 Mn 沉积，即：

$$[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{载体的氧化物}]) = 0.1, \text{ 也就是 } [\text{载体的氧化物}] = 0.9.$$

##### 第二步：第二种负载的元素的沉积

这一步包括将第二种负载的元素，即相对于氧化物摩尔数的总和的 10%（原子）沉积，也就是：

$$[\text{A}] / ([\text{Mn}] + [\text{A}] + [\text{载体的氧化物}]) = 0.1, \text{ 式中 } \text{A} = \text{K、Ba 或 Na}.$$

进行干浸渍，包括浸渍载体，应考虑负载的元素溶于其体积等于载体孔体积（用水测定：0.5 毫升/克）的溶液中以及其浓度可达到所需加入的浓度。

在本例下，将元素一个接一个浸渍到载体上。使用以下的操作方案：

- 第一种元素的干浸渍；
- 炉内干燥（110℃，2 小时）；

- 在 500℃ 下焙烧 2 小时 (5℃/分);

- 第二种元素的干浸渍;

- 炉内干燥 (110℃, 2 小时).

浸渍以后, 将产物在空气中在 500℃、600℃、700℃、800℃ 和 850℃ 下焙烧 6 小时。如此制得以下的组合物:

对于实施例 1—8, 使用 HSA5<sup>®</sup> 载体; 对于实施例 9 和 10, 使用 HSA514<sup>®</sup> 载体; 对于实施例 11, 使用 ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> 载体, 而对于实施例 12, 使用 HSA1<sup>®</sup> 载体。

对比例 1: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子); 在 500℃ 下焙烧 2 小时, SBET=115 米<sup>2</sup>/克。

实施例 2: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 600℃ 下焙烧 2 小时, SBET=106 米<sup>2</sup>/克。

实施例 3: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 700℃ 下焙烧 2 小时, SBET=15 米<sup>2</sup>/克。

实施例 4: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 850℃ 下焙烧 6 小时, SBET=12 米<sup>2</sup>/克。

实施例 5: [Mn]=10% (原子); [Ba]=10% (原子), 在 500℃ 下焙烧 2 小时, SBET=112 米<sup>2</sup>/克。

实施例 6: [Mn]=10% (原子); [Ba]=10% (原子), 在 850℃ 下焙烧 6 小时, SBET=23 米<sup>2</sup>/克。

对比例 7: [Mn]=10% (原子); [Na]=10% (原子), 在 500℃ 下焙烧 2 小时, SBET=112 米<sup>2</sup>/克。

实施例 8: [Mn]=10% (原子); [Na]=10% (原子), 在 850℃ 下焙烧 6 小时, SBET=6 米<sup>2</sup>/克。

实施例 9: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 800℃ 下焙烧 2 小时, SBET=6 米<sup>2</sup>/克。

对比例 10: 组合物与实施例 9 中的相同, 但它在 500℃ 下焙烧 2 小时; SBET=111 米<sup>2</sup>/克。

实施例 11: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 850℃ 下焙烧 6

小时, SBET=11 米<sup>2</sup>/克.

实施例 12: [Mn]=10% (原子); [K]=10% (原子), 在 850℃ 下焙烧 6 小时, SBET=5 米<sup>2</sup>/克.

SBET 规定为按照标准 ASTM D 3663-78 法用氮吸附测定的 BET 比表面, 上述方法由在“美国化学会志, 60, 309 (1938)”中描述的 BRVNAVER-EMMETT-TELLER 法建立.

在对比例的情况下, X 射线分析仅表明 CeO<sub>2</sub> 相. 在实施例 2、3、4、9 和 11 的情况下, X 射线分析表明 CeO<sub>2</sub> 相和 K<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 相, 参考 JCPDS16-0205 检索. 显微镜分析表明由 Mn 和 K 构成的约 200 至 300 纳米的大晶体. 锰处于氧化态 III 和 IV. 对于实施例 6, X 射线分析表明 CeO<sub>2</sub> 相和 Ba<sub>0.7</sub>MnO<sub>3</sub> 型相. 对于实施例 8, X 射线分析表明 CeO<sub>2</sub> 相和 Na<sub>0.7</sub>MnO<sub>2-δ</sub> 型相.

在下表中给出实施例产物的 NO<sub>x</sub> 陷阱的结果; 表中所示的数值对应于贮 NO<sub>x</sub> 量, 以毫克 NO/克活性相表示:

表 1

T (°C)	对比例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 5	实施例 6
250	12.4	8.5	5.8		7.4	
300	10.8	13.5	12.9	1.2	5.5	3.6
350	7.1	12.4	12.3	10.2	0.7	4.1
400	2.4	9.5	11.1	9.1	0	1.7
450	0	6.4	8.5	7.4		1.3
500		3.6		6.6		

表 2

T (°C)	对比例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 10	实施例 11	实施例 12
250	8.9					
300	7.8	1.2	1.6	12.2	6	1.7
350	3.1	3.0	5.9	10.5	13.7	10.6
400	0	3.0	7.4	8.3	11.1	9.3
450		1.0	7.5	4.4	10.7	7
500			5.9	0.6	7.6	6.4

与锰和其他元素未化学键联的组合物相比,本发明的组合物显示出 $T_{\text{最大}}$ 向较高的温度有大的位移。此外,甚至在不含铂或其他贵金属的条件下,这些组合物对贮存 $\text{NO}_x$ 也是有效的。

### 实施例 13

该实施例说明本发明组合物的热稳定性。

使用在实施例 4 中使用的组合物,但它在含有 10% (体积) 氢的氮气氮中在  $750^\circ\text{C}$  下焙烧 6 小时。组合物的催化结果列入下表,为了比较它也记录了实施例 4 的结果:

表 3

$T (^{\circ}\text{C})$	实施例 13	实施例 4
250		
300	2.3	1.2
350	10.4	10.2
400	9.3	9.1
450	6.9	7.4
500	5.4	6.6

实施例 13 和实施例 4 的老化产物的结果之间未观测到明显的差别。

### 实施例 14

在该实施例中使用基于氧化铈、氧化锆和氧化镧的载体,其  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  重量比为 67/23/10, 在  $800^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时。

在上述条件下,按以下摩尔比用锰和钾进行干浸渍:

$$[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{载体的氧化物}]) = 0.1$$

$$[\text{K}] / ([\text{K}] + [\text{Mn}] + [\text{载体的氧化物}]) = 0.4$$

浸渍以后,将产物在  $850^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时。其 SBET 为  $2 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。

下表 4 给出如前表示的贮  $\text{NO}_x$  量。

表 4

温度	NO <sub>x</sub> 量
300℃	3.9
350℃	11.5
400℃	20.7
450℃	34.3

在该实施例的情况下，观测到特别高的贮 NO<sub>x</sub> 量。

#### 实施例 15

在该实施例中使用基于氧化铝的载体，在 500℃ 下焙烧 2 小时，在上述条件下按以下摩尔比用锰和钾进行干浸渍：

$$[\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0.1$$

$$[\text{K}] / ([\text{K}] + [\text{Mn}] + [\text{Al}_2\text{O}_3]) = 0.2$$

浸渍以后，将产物在 750℃ 下焙烧 6 小时。其 SBET 为 129 米<sup>2</sup>/克。下表 5 给出如前表示的贮 NO<sub>x</sub> 量。

表 5

温度	NO <sub>x</sub> 量
300℃	23.3
350℃	32.7
400℃	42.8
450℃	52.9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**